

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01M 4/58, 10/36, 4/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/28608</p> <p>(43) 国際公開日 2000年5月18日(18.05.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06219</p> <p>(22) 国際出願日 1999年11月8日(08.11.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/318739 1998年11月10日(10.11.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 高田和典(TAKADA, Kazunori)[JP/JP] 〒305-0045 茨城県つくば市梅園2-28-8 ハイツアルテミス201号 Ibaraki, (JP) 近藤繁雄(KONDO, Shigeo)[JP/JP] 〒573-1111 大阪府枚方市楠葉朝日一丁目16-14 Osaka, (JP) 菅野了次(KANNO, Ryoji)[JP/JP] 〒658-0032 兵庫県神戸市東灘区向洋町中5丁目5-534-718 Hyogo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 石井和郎(ISHII, Kazuo) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: LITHIUM SECONDARY CELL</p> <p>(54)発明の名称 リチウム二次電池</p> <div data-bbox="321 1241 1219 1608" data-label="Image"> </div> <p>(57) Abstract In the case of a conventional lithium secondary cell which comprises a chargeable/dischargeable anode, a chargeable/dischargeable cathode, and an electrolyte, and of which at least one of the anode and cathode is made of a lithium-containing halide having a spinel or spinellike structure, the lithium-containing halide having a high ionic bondability dissolves into the electrolyte prepared by dissolving a salt into an organic solvent. A chargeable/dischargeable lithium secondary cell according to the invention comprises a lithium-ion conduction inorganic solid electrolyte, and therefore at least one of the anode and cathode can be made of a lithium-containing halide having a spinel or spinellike structure.</p>		

充放電可能な正極、充放電可能な負極および電解質からなるリチウム二次電池であって、正極および負極の少なくとも1つがスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物からなる二次電池においては、イオン結合性の高いスピネル型構造またはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物が、有機溶媒に塩を溶解させた電解質中に溶解してしまう。

本発明の二次電池には、電解質としてリチウムイオン伝導性無機固体電解質が用いられているため、正極および負極の少なくとも1つがスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物からなる充放電可能なリチウム電池を得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BF	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BH	バーレーン	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TH	タイ
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BS	バハマ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TZ	タンザニア
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	US	米国
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

リチウム二次電池

技術分野

本発明は、固体電解質と活物質としてスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するハロゲン化物を用いたリチウム二次電池に関する。

背景技術

近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等のポータブル機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ち、かつ、イオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として、各方面で盛んに研究が行われている。

電池の電極においては、電解質中を移動するイオンと外部回路を流れる電流との間で電荷の移動が生じる。そのため、リチウム電池の活物質としては、リチウムイオン伝導性と電子伝導性を兼ね備えた混合伝導体が好ましく用いられる。このようなリチウムイオン-電子の混合伝導体の一つに、スピネル型構造を有する各種の化合物が有る。スピネル型構造の化合物は、三次元的なリチウムイオンの拡散経路を有し、リチウムイオンの移動に対して好ましい構造を有している。

また、電池を充放電すると、活物質中のリチウムイオン量は変化し、この変化とともに活物質の体積も変化する。この体積変化があまりに大きな場合には、電池の作動中に活物質間の接合状態が低下するなど、電池特性の低下を引き起こす。現在、リチウム二次電池用の正極活物質として用いられている LiCoO_2 は、 CoO_2 が形成する層間にリチウム

イオンが存在する二次元的な構造を有している。この層間のリチウムイオン量が増加すると、その層間距離が大きく変化する。それに対して、スピネル型構造は三次元的な骨格を有し、電池の活物質に用いた場合には、このような充放電に伴う体積変化を小さく抑えることができる。

リチウム電池用の活物質として検討されてきたスピネル型構造の化合物としては、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ などの酸化物、 $\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{S}_4$ などの硫化物があげられる。

その他に、同様のスピネル型構造を有するリチウム含有化合物には、塩化物、臭化物などのハロゲン化物が報告されている。これらは、例えば Li_2MnCl_4 (C. J. J. van Loon and J. de Jong, *Acta Crystallographica B*, 24, 1968 (1982))、 Li_2FeCl_4 (R. Kanno, Y. Takeda, A. Takahashi, O. Yamamoto, R. Suyama, and S. Kume, *Journal of Solid State Chemistry*, 72, 363 (1988))、 Li_2CrCl_4 (R. Kanno, Y. Takeda, A. Matsumoto, O. Yamamoto, R. Suyama, S. Kume, *Journal of Solid State Chemistry*, 75, 41 (1988))、 Li_2CoCl_4 (R. Kanno, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 28, 1276 (1988))、 $\text{Li}_{2-2x}\text{Mn}_{1+x}\text{Br}_4$ (R. Kanno, Y. Takeda, O. Yamamoto, C. Cros, W. G. ang, and P. Hagenmuller, *Journal of Electrochemical Society*, 133, 1052 (1986)) などである。

しかしながら、これらのスピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物は、イオン結合性が高いため、通常の有機溶媒に支持塩を溶解させた電解質を用いた場合、電解質中に溶解しやすい。すなわち、前記ハロゲン化物をリチウム電池の活物質として用いることは困難であった。

本発明は、上記従来の問題点を解決するものである。具体的には、本発明は、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物を用いたリチウム二次電池を提供することを目的とす

る。

発明の開示

本発明は、充放電可能な正極、充放電可能な負極およびリチウムイオン伝導性無機固体電解質からなるリチウム二次電池であって、正極および負極の少なくとも1つが、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物からなることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

前記リチウム含有ハロゲン化物は、式： $Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$ （Meは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、Xは、F、Cl、BrおよびIよりなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン元素、 $0 \leq p \leq 0.5$ 、 $0 \leq q \leq 2 - 2p$ ）で表されることが好ましい。

前記リチウム含有ハロゲン化物は、 Li_2MeX_4 で表され、MeがFe、MnまたはCoであることが、さらに好ましい。

前記リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質であることが好ましい。

前記リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、ケイ素を含有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質であり、ケイ素に対して5～70モル%の酸素を含有することが好ましい。

電解質としてリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いることにより、活物質としてスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物を用いた再充電可能なリチウム電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の断面図である。

図 2 は、本発明の一実施例におけるリチウム二次電池が示した充放電曲線図である。

図 3 は、本発明の比較例に係るリチウム二次電池の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、リチウムイオン伝導性無機固体電解質と、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物を活性物質とする電極により構成されたりチウム二次電池である。

無機の固体電解質中では、単一のイオン種のみが伝導する。すなわち、リチウムイオン伝導性無機固体電解質中では、リチウムイオンのみが移動する。そのため、活性物質としてイオン結合性の高いリチウム含有ハロゲン化物を用いた場合も、ハロゲン化物の構造は保たれ、再充電可能なリチウム電池を作製することができる。

それに対して、通常のリチウム電池に用いられる有機溶媒電解質、あるいは固体電解質であっても高分子固体電解質は、このようなイオン選択性を持たない。例えば高分子固体電解質を用いた場合、活性物質であるリチウム含有ハロゲン化物と接触しているだけではハロゲン化物の溶解はほとんど起こらない。しかし、電池の作動中においてはハロゲン化物イオンも電解質中を移動し、その結果、リチウム含有ハロゲン化物の構造を保つことができない。すなわち、再充電可能なリチウム二次電池を作製することは困難である。

本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物としては、リチウムイオンの拡散に優れるスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するものが好ましく、特に好ましいものは、リチウムイオンの移動速度の高い正方晶のものである。

本発明に係るスピネル型構造のリチウム含有ハロゲン化物は、例えば AB_2X_4 で表される。

ここで、スピネル型構造には、逆スピネル型構造も含まれる。また、スピネル類似型構造とは、 AB_2X_4 で表されるスピネル型構造の骨格において、A 元素や B 元素の一部が欠損している場合や、部分的に A 元素のサイトの一部が B 元素のサイトに入れかわった構造である。

但し、ここで、X はハロゲンイオンであり、A はハロゲンイオンを頂点とする四面体の中心位置、B はハロゲンイオンを頂点とする八面体の中心位置である。A を主としてリチウムイオンが、B をリチウムイオンと遷移金属元素などが占める。B を占める遷移金属元素としては、電池の充放電に伴う価数の変化が生じやすい遷移金属元素が好ましく、具体的には Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu などが好ましい。

スピネル型のリチウム含有ハロゲン化物としては、例えば Li_2FeCl_4 (A を Li が占め、B を Li と Fe が 1 : 1 のモル比で占めている)、 Li_2CrCl_4 、 Li_2VCl_4 、 Li_2TiCl_4 、 Li_2CoCl_4 、 Li_2MnCl_4 などの塩化物、 Li_2CrBr_4 、 $Li_{2-2p}Mn_{1+p}Br_4$ などの臭化物、 Li_2CoI_4 などのヨウ化物、 Li_2NiF_4 などのフッ化物、 $Li_2MnCl_4-Li_2MnBr_4$ 固溶系など複数のハロゲン化物イオンを含むものなどが挙げられる。

また、スピネル類似型構造のリチウム含有ハロゲン化物としては、例えば四面体中心位置にリチウムイオン以外のイオンが存在する $Li_{1.6}Cu_{0.4}MnCl_4$ 、八面体中心位置に別種の元素が位置する $Li_2Fe_{1-p}Cd_pCl_4$ などが挙げられる。

本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物は、例えば MeX_2 と LiX とを混合し、加熱することにより合成される。

MeX_2 と LiX との混合割合は、得ようとするリチウム含有ハロゲン

化物の組成に合わせて選択すればよい。例えば、 MeX_2 と LiX とを1 : 2 (モル比) で混合すれば、逆スピネル型構造の Li_2MeX_4 が合成できる。

このハロゲン化物中での元素 (Me) の形式的な価数は2価である。 Me が2価のとき、本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物は一般的に式： $Li_{2-2p}Me_{1+p}X_4$ で表すことができる。

すなわち、逆スピネル型構造の Li_2MeX_4 の合成方法において、 MeX_2 と LiX との混合モル比を、1 : 2 から $(1+p) : (2-2p)$ にすると、スピネル類似型構造の $Li_{2-2p}Me_{1+p}X_4$ が得られる。

ただし、 p は、 B を占めるリチウムイオンと Me との比が1 : 1 ~ 0 : 1 となる $0 \leq p \leq 0.5$ の範囲である。

また、リチウム含有ハロゲン化物は、リチウム電池中で酸化され得るので、 $Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$ の組成でも表される。

また、前記方法において、 MeX_2 に代えて、3価の形式価数を持つ遷移金属元素を含む MeX_3 を出発物質として用いると、

$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$ で表されるリチウム含有ハロゲン化物となる。具体的には、前記 $Li_{2-2p}Me_{1+p}X_4$ の合成方法において、 $(1+p)$ モルの MeX_2 のうち、 q モルを MeX_3 に変えると、

$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$ となる。また、 $Li_{2-2p}Me_{1+p}X_4$ の Me を化学的に酸化しても $Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$ で表されるリチウム含有ハロゲン化物となる。

以上のリチウム含有ハロゲン化物は、いずれもリチウム二次電池の活物質として作用する。

従って、本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物は、式：

$Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$ (Me は、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni および Cu よりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、

Xは、F、Cl、BrおよびIよりなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン元素、 $0 \leq p \leq 0.5$ 、 $0 \leq q \leq 2 - 2p$ で表すことができる。

Meとしては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuのうち、任意の元素を1種のみ用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせで用いてもよい。前記元素の中では、特にFe、CoまたはMnが好ましい。

本発明におけるリチウム含有ハロゲン化物のハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を選択することができる。ハロゲンが臭素あるいはヨウ素の場合には、ハロゲン化物イオンの分極が大きなものであるため、これらハロゲン化物イオンとリチウムイオンとの間の静電的な相互作用が小さなものとなる。すなわち、リチウムイオンはこれらのハロゲン化物中で比較的動きやすく、これらハロゲン化物中でのリチウムイオンの移動速度が大きなものとなる。そして、出力電流特性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。それに対して、ハロゲンが塩素、フッ素の場合には、ハロゲン化物イオンのイオン半径が小さなものとなり、高容量のリチウム二次電池を作製することができる。

本発明におけるリチウムイオン伝導性無機固体電解質としては、電池の出力を大きなものとするために、イオン伝導性の高いものを用いることが好ましい。なかでも硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を使用するのがよい。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物系の非晶質（ガラス状）リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、 10^{-4} S/cm 以上の高いイオン伝導性を有することから好適である。

また、これら硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、リチウム含有ハロゲン化物に対して安定である。たとえば、ハロゲン化リチ

ウムと硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を高温で加熱した場合、ハロゲン化リチウムが固体電解質の骨格中に取り込まれ、ハロゲン化リチウムからなる微細領域を形成する。固体電解質の結晶構造、あるいはハロゲン化リチウムの微細構造そのものには変化が生じない。そのため、これらリチウム含有ハロゲン化物と硫化物系固体電解質とを混合した場合にも、両者が互いに反応して特性を低下させることがない。

これらの硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、一般的に出発物質の混合物を高温で熔融し、急冷することで合成される。中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ は、 SiS_2 の蒸気圧が B_2S_3 や P_2S_5 に比べて高いため、電解質合成時の出発物質の蒸散が少ない。よって、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ は工業的な大量合成に最も適している。

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系の固体電解質においては、 SiS_2 が非晶質マトリックスを形成し、これにマトリックスを修飾する硫化物として Li_2S を加えることによりリチウムイオン伝導性が発現される。したがって、高いイオン伝導性を発現させるためには、 Li_2S の含有量の高い組成とすることが好ましい。ただし、あまりに高濃度の Li_2S では、逆にガラス骨格（マトリックス）の安定性が低くなり、結晶化が生じることにより、イオン伝導性が低くなる。従って、次に例示する方法に示す混合割合で出発物質を混合することが好ましい。

硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質の合成方法の一例を具体的に説明する。

原料として、1モルの Li_2S に対し、0.25～1モル、好ましくは0.4～0.7モルの SiS_2 、 B_2S_3 、 P_2S_5 などを混合する。この混合物を700～1300℃、好ましくは900～1100℃で、1～12時間、好ましくは2～6時間加熱し、熔融物を得る。そして、最後に熔融物を急冷する。急冷方法としては、熔融物を双ローラーにかけて、

薄く引き延ばした状態で固化させる方法などが挙げられる。加熱温度が 1300°C を超えると、 Li_2S および SiS_2 が熱分解して組成が変化し、 700°C 未満になると、混合物が熔融しない。また、加熱時間が 12 時間を超えると、組成の変化が大きくなり、 1 時間未満になると、混合物が十分に熔融混合されない。

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系の固体電解質中の硫黄は、 $\equiv\text{Si}-\text{S}-\text{Si}\equiv$ の構造で表される架橋硫黄と、 $\equiv\text{Si}-\text{S}-\cdots\text{Li}+$ の構造で表される非架橋硫黄とに分けられる。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系の固体電解質の硫黄の一部を酸素で置換すると、酸素は架橋硫黄と選択的に置換し、架橋酸素にケイ素が結合した構造 ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) となる。なお、ここで、 \equiv は共有結合性の強い結合、 \cdots はイオン結合性の強い結合を表す。ケイ素間が架橋酸素に結合された場合は、架橋硫黄で結合された場合に比べ、ケイ素間の結合が強くなり、ガラス骨格の安定性が高くなる。その結果、マトリックスを修飾する硫化物の含有率を高くしても、非晶質の固体電解質を得ることが可能となる。そして、高いイオン伝導性を示す硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を得ることができる。

一方、リチウムイオンとの結合に寄与する非架橋硫黄が酸素と置換された場合には、リチウムイオンとの静電的引力が強いものとなる、すなわち、リチウムイオンが移動しにくくなり、イオン伝導性が低下する。そのため、非架橋サイトは硫黄により占められていることが好ましい。

以上より、リチウムイオン伝導性の硫化物系無機固体電解質としては、上記のようにケイ素に結合した架橋酸素を有するものが特に好ましい。このような、架橋酸素と前記架橋酸素に結合したケイ素を有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、硫化リチウム、硫化ケイ素および酸素源として Li_2O などのリチウム酸化物もしくは Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 などのリチウム酸素酸塩を出発物質として混合物を作り、

熔融・急冷することにより得られる。

例えば、前記硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質の合成方法の一例において、 Li_2S と、 SiS_2 、 B_2S_3 、 P_2S_5 などとを混合した混合物中に、さらに Li_2O などのリチウム酸化物、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 などのリチウム酸素酸塩を含有させる。これにより、架橋酸素とその架橋酸素に結合したケイ素を有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質が得られる。ここで、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{M}_x\text{S}_y$ （MはSi、B、Pなどを示す。）1モルに対して、リチウム酸素酸塩を0.005～0.1モル、さらに好ましくは0.008～0.05モル含有させることが好ましい。

また、前記硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質中での酸素含有率が、ケイ素に対して40～60モル％になるように調節することで、ケイ素原子と結合した架橋酸素量を最適にすることができる。

以下、本発明について、実施例を用いて詳細に説明する。

実施例 1

本実施例においては、スピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である Li_2FeCl_4 を正極活物質として用いた。また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、 $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ （1モル％の Li_3PO_4 と、63モル％の Li_2S と、36モル％の SiS_2 との混合物を出発物質とすることを示す。）で表される非晶質無機固体電解質を、負極活物質として金属リチウムを用いた。そして、下記のようにリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

Li_2FeCl_4 は下記の方法で合成した。

出発物質としては、塩化リチウム（ LiCl ）と塩化鉄（ FeCl_2 ）

を用いた。これらをモル比で 2 : 1 の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を 500℃で 3 日間加熱した。その後、乳鉢で粉碎し、 Li_2FeCl_4 を得た。

次に、硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を、下記の方法で合成した。

出発物質としてリン酸リチウム (Li_3PO_4)、硫化リチウム (Li_2S) および硫化ケイ素 (SiS_2) を、モル比で 1 : 63 : 36 の割合で混合し、この出発物質の混合物をガラス状カーボンの坩堝中にいれた。その坩堝を縦型炉中にいれ、アルゴン気流中、950℃で加熱し、混合物を熔融状態とした。2 時間加熱の後、熔融物を双ローラーで引き延ばして急冷し、

$0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{Li}_2\text{S} - 0.36\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性無機固体電解質を得た。

このようにして得た Li_2FeCl_4 、固体電解質および導電剤としての繊維状黒鉛を、重量比で 50 : 48 : 2 の割合で混合し、正極材料とした。

負極としては、金属リチウム箔（厚み 0.1 mm）を 9.4 mmφ の大きさに打ち抜いたものを用いた。

本実施例におけるリチウム二次電池 A の断面図を図 1 に示す。図 1 において、1 は正極であり、上記で得た正極材料を活物質重量が 50 mg となるように秤量したものを用いた。2 は調製したリチウムイオン伝導性無機固体電解質であり、正極 1 と一体に加圧成型した後、負極である金属リチウム箔 3 を圧接した。この一体に成型されたペレットをステンレス製の電池容器 4 に入れ、絶縁性ガスケット 5 を介しステンレス製の蓋 6 により密封した。

このようにして作製したリチウム二次電池の特性を、 $50\mu\text{A}$ の定電流で $4.5\sim 1.5\text{V}$ の電圧範囲での充放電試験により調べた。その結果、得られた充放電曲線を図2に示す。この図から明らかなように、本発明により作製したリチウム二次電池は、約 3.5V の電池電圧を示し、かつ充放電可能なものであることがわかった。

実施例2

本実施例においては、実施例1で得た $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}_{1.2}\text{Cl}_4$ に代えて、スピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}_{1.2}\text{Cl}_4$ を正極活物質として用いた。また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質無機固体電解質を、負極活物質として金属リチウムを用いてリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

$\text{Li}_{1.6}\text{Fe}_{1.2}\text{Cl}_4$ は下記の方法で合成した。

出発物質としては、実施例1と同様に LiCl と FeCl_2 を用いた。これらをモル比で $1.6:1.2$ の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を 500°C で3日間加熱した。その後、乳鉢で粉碎し、 $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}_{1.2}\text{Cl}_4$ を得た。

このようにして得た $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}_{1.2}\text{Cl}_4$ を正極活物質として用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を調べた。その結果、充放電容量は実施例1で得られたものに比べて低いものであったが、電池電圧は約 3.5V を示し、充放電可能な電池であることがわかった。

本実施例で用いた $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}_{1.2}\text{Cl}_4$ は、実施例1で用いた

Li_2FeCl_4 に比べてリチウムイオンの含有量が少ない。このリチウム二次電池の充電反応は、 $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}_{1.2}\text{Cl}_4$ からのリチウムイオンの脱離反応である。したがって、本実施例で用いた $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}_{1.2}\text{Cl}_4$ ではリチウムイオンが少ないため、容量が小さくなっていると考えられる。

実施例 3

本実施例においては、実施例 1 で得た Li_2FeCl_4 に代えて、スピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である

$\text{Li}_{1.6}\text{FeCl}_4$ を正極活物質として用いた。また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として

$0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{Li}_2\text{S} - 0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質無機固体電解質を、負極活物質として金属リチウムを用いてリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

$\text{Li}_{1.6}\text{FeCl}_4$ は下記の方法で合成した。

出発物質としては、 LiCl 、 FeCl_2 および FeCl_3 を用いた。これらをモル比で $1.6 : 0.6 : 0.4$ の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を 500°C で3日間加熱した。その後、乳鉢で粉碎し、 $\text{Li}_{1.6}\text{FeCl}_4$ を得た。

このようにして得た $\text{Li}_{1.6}\text{FeCl}_4$ を正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を調べた。その結果、充放電容量は実施例 1 で得られたものに比べて低いものであったが、電池電圧は約 3.5V を示し、充放電可能な電池であることがわかった。

本実施例で用いた $\text{Li}_{1.6}\text{FeCl}_4$ を Fe の価数とともに書き表すと、 $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}^{2+}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.4}\text{Cl}_4$ であり、実施例 1 で用いた

Li_2FeCl_4 に比べて Fe^{2+} の含有量が少ない。このリチウム二次電池の充電反応は、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応である。したがって、本実施例で用いた Li_2FeCl_4 では Fe^{2+} が少ないため、容量が小さくなっていると考えられる。

実施例 4

本実施例においては、実施例 1 で得た Li_2FeCl_4 に代えて、スピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である

$\text{Li}_{1.8}\text{FeCl}_4$ を正極活物質として用いた。また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として

$0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{Li}_2\text{S} - 0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質無機固体電解質を、負極活物質として金属リチウムを用いてリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

$\text{Li}_{1.8}\text{FeCl}_4$ は下記の方法で合成した。

出発物質としては、実施例 3 と同様に LiCl 、 FeCl_2 および FeCl_3 を用いた。これらをモル比で $1.8 : 0.8 : 0.2$ の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を 500°C で3日間加熱した。その後、乳鉢で粉碎し、 $\text{Li}_{1.8}\text{FeCl}_4$ を得た。

このようにして得た $\text{Li}_{1.8}\text{FeCl}_4$ を正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を調べた。その結果、充放電容量は実施例 1 で得られたものに比べて低いものであったが、電池電圧は約 3.5V を示し、充放電可能な電池であることがわかった。

本実施例で用いた $\text{Li}_{1.8}\text{FeCl}_4$ を Fe の価数とともに書き表すと、 $\text{Li}_{1.8}\text{Fe}^{2+0.8}\text{Fe}^{3+0.2}\text{Cl}_4$ であり、実施例 1 で用いた

Li_2FeCl_4 に比べて Fe^{2+} の含有量が少ない。このリチウム二次電池の充電反応は、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応である。したがって、本実施例で用いた $\text{Li}_{1.8}\text{FeCl}_4$ では Fe^{2+} が少ないため、容量が小さくなっていると考えられる。

実施例 5

本実施例においては、実施例 1 で得た Li_2FeCl_4 に代えて、スピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である Li_2MnCl_4 を正極活物質として用いた。また、負極活物質としてインジウム－リチウム合金を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

Li_2MnCl_4 は下記の方法で合成した。

出発物質としては、 LiCl と MnCl_2 を用いた。これらをモル比で 2 : 1 の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発物質の混合物を封入したガラス管を 500℃で 3 日間加熱した。その後、乳鉢で粉砕し、 Li_2MnCl_4 を得た。

このようにして得た Li_2MnCl_4 を正極活物質として用い、負極には金属インジウム箔（厚さ 100 μm ）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、4.0 ~ 2.0 V の電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、本発明によるこのリチウム二次電池は、4.0 ~ 2.0 V の間で充放電可能であった。

実施例 6

本実施例においては、スピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である Li_2CoCl_4 を正極活物質として用いた以外は、実施例 5 と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

Li_2CoCl_4 は、出発物質として LiCl と CoCl_2 を用いた以外は、実施例5と同様の方法で合成した。

このようにして得た Li_2CoCl_4 を正極活物質として用い、実施例5と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、4.0～2.0Vの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、本発明によるこのリチウム二次電池は、実施例5と同様に4.0～2.0Vの間で充放電可能であった。

実施例7

本実施例においては、スピネル型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である Li_2MnBr_4 を正極活物質として用いた以外は、実施例5と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を調べた。

Li_2MnBr_4 は、出発物質として LiBr と MnBr_2 を用いた以外は、実施例5と同様の方法で合成した。

このようにして得た Li_2MnBr_4 を正極活物質として用い、実施例5と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、充放電試験を行った結果、本発明によるこのリチウム二次電池は、充放電が可能であった。

実施例8

本実施例においては、電解質として実施例1で用いた $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質無機固体電解質に代えて、 $0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4-0.60\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質、負極活物質として黒鉛を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

$0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4-0.60\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表され

る硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、出発物質の混合物としてオルトケイ酸リチウム (Li_4SiO_4)、硫化リチウムおよび硫化ケイ素をモル比で 5 : 60 : 35 の割合で混合したものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で合成した。

正極材料としては、上記で得た固体電解質、実施例 1 で得た Li_2FeCl_4 および繊維状黒鉛材料を、重量比で 48 : 50 : 2 の割合で混合したものを用いた。また、負極材料としては、上記で得た固体電解質と黒鉛とを重量比で 1 : 1 の割合で混合したものを用いた。

正極材料を 100 mg、負極材料を 50 mg 秤量し、正極と負極との間に固体電解質を配して一体に加圧成形し、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池の動作電圧は約 3.4 V を示し、充放電可能な電池であることがわかった。

実施例 9

本実施例においては、電解質として実施例 1 で用いた $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{Li}_2\text{S} - 0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、

$0.05\text{Li}_2\text{O} - 0.60\text{Li}_2\text{S} - 0.35\text{SiS}_2$ で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質、負極活物質として金属インジウムを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

$0.05\text{Li}_2\text{O} - 0.60\text{Li}_2\text{S} - 0.35\text{SiS}_2$ で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、出発物質の混合物として Li_2O 、硫化リチウムおよび硫化ケイ素をモル比で 5 : 60 : 35 の割合で混合したものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で合成した。

また、負極としては厚み 0.1 mm のインジウム箔を 9.4 mm φ の大きさに打ち抜いたものを用い、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製した。

このリチウム二次電池の充放電特性を調べるにあたり、負極の電位が金属リチウム電極基準で約 0.6 V を示すことから、充電上限電圧を 4.0 V、放電下限電圧 1.0 V とした。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池は約 3.0 V の動作電圧を示し、充放電可能な電池であることがわかった。

実施例 10

本実施例においては、電解質として実施例 1 で用いた $0.01 \text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{Li}_2\text{S} - 0.36 \text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $0.6 \text{Li}_2\text{S} - 0.4 \text{SiS}_2$ で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池も実施例 1 におけるものと同様の特性を示した。

実施例 11

本実施例においては、電解質として実施例 1 で用いた $0.01 \text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{Li}_2\text{S} - 0.36 \text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $0.6 \text{Li}_2\text{S} - 0.4 \text{P}_2\text{S}_5$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池も実施例 1 におけるものと同様の特性を示した。

実施例 1 2

本実施例においては、電解質として実施例 1 で用いた $0.01 \text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{Li}_2\text{S} - 0.36 \text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $0.5 \text{Li}_2\text{S} - 0.5 \text{B}_2\text{S}_3$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池も実施例 1 におけるものとほぼ同様の特性を示した。

実施例 1 3

本実施例においては、電解質として実施例 1 で用いた $0.01 \text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{Li}_2\text{S} - 0.36 \text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $0.30 \text{LiI} - 0.35 \text{Li}_2\text{S} - 0.35 \text{SiS}_2$ で表される硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。その結果、本実施例におけるリチウム二次電池も実施例 1 におけるものとほぼ同様の特性を示した。

実施例 1 4

本実施例においては、負極活物質として実施例 1 で得た Li_2FeCl_4 で表されるスピネル型構造を有するリチウム含有塩化物を、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.01 \text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{Li}_2\text{S} - 0.36 \text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、正極活物質として LiCoO_2 を用い、リチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

正極活物質である LiCoO_2 は、下記の方法で合成した。

出発物質としては、酸化コバルト (Co_3O_4) と炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを用いた。これらを $\text{Co}/\text{Li} = 1$ のモル比となるよう秤量、混合し、大気中 900°C で焼成することで LiCoO_2 を合成した。

このようにして合成した LiCoO_2 を固体電解質粉末と重量比で 6 : 4 の割合で混合し、正極材料とした。

負極材料としては、実施例 1 で得た Li_2FeCl_4 、固体電解質および繊維状黒鉛の混合物を用いた。

このようにして得た正極材料 150mg と負極材料 50mg を秤量して正極と負極の間に固体電解質を配し一体に加圧成形し、実施例 1 と同様の方法でリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を評価した。0 ~ 3.5 V の電圧範囲で充放電を行ったところ、このリチウム二次電池が充放電可能な電池であることがわかった。

比較例 1

比較のために電解質として液体電解質である非水溶媒電解質を用い、実施例 1 で得た Li_2FeCl_4 を正極活物質とし、負極活物質として金属リチウムを用いたリチウム二次電池を作製した。

非水溶媒電解質としては、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とを体積比で 1 : 1 の割合で混合した溶媒に、6 フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 M (モル/リットル) の濃度で溶解したものと、プロピレンカーボネート (PC) に LiPF_6 を 1 M の濃度で溶解したものの 2 種類を用いた。

実施例 1 で得た Li_2FeCl_4 に、導電材として黒鉛繊維を 5 重量% 加え、さらに結着材としてフッ素樹脂を 5 重量% 加えて混練した。この

混合物を混合物中の Li_2FeCl_4 の重量が50mgとなるよう秤量し、9.4mmφのハイクロムステンレス鋼製のメッシュに充填し、正極ペレットとした。

この正極ペレットと、負極として厚さ0.34mmの金属リチウム箔、セパレータとして厚さ50μmのポリプロピレン製多孔質膜を用い、上記非水溶媒電解質を用いて図3に示すような断面を持つリチウム電池を構成した。図3において、7は正極ペレット、8はセパレータ、9は負極、10はステンレス製の電池容器であり、非水溶媒電解質11を注液した後、ガスケット12を介して、蓋13により封止した。

このようにして作製したリチウム二次電池を実施例1と同様の方法で充放電特性を評価した。その結果、充放電効率が70%以下の低い値を示し、充放電サイクルにともなう容量低下が顕著であった。この原因を探るために電池を分解したところ、負極の金属リチウム上に金属鉄の析出が観察され、正極活物質として用いた Li_2FeCl_4 が非水電解質中に溶解したことが原因であると考えられた。

なお、本発明の実施例においては、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物として、 Li_2FeCl_4 、 Li_2MnCl_4 などを用いた場合についてのみ説明を行った。しかし、その他のスピネル型構造またはスピネル類似型構造のリチウム含有ハロゲン化物を用いた場合も、同様に良好なリチウム二次電池を構成することができる。

また、本発明の実施例においては、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物を正極活物質あるいは負極活物質のいずれか一方に用いた例についてのみ説明を行った。しかし、これらのハロゲン化物は電解質としてリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いたリチウム二次電池中において高い可逆性を示すことから、

正極と負極との両方に用いてリチウム二次電池を作製することも可能である。

また、本発明の実施例においては、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系などを用いた場合についてのみ説明を行った。しかし、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ など他の固体電解質を用いた場合、架橋酸素と前記架橋酸素イオンに結合したケイ素イオンを有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質として

$\text{LiBO}_2-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ など他の硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた場合、さらには酸化物系のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた場合も同様の効果が得られた。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、電解質としてリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いることで、電極活物質がスピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物である充放電可能なリチウム二次電池を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 充放電可能な正極、充放電可能な負極およびリチウムイオン伝導性無機固体電解質からなるリチウム二次電池であって、正極および負極の少なくとも1つが、スピネル型構造あるいはスピネル類似型構造を有するリチウム含有ハロゲン化物からなることを特徴とするリチウム二次電池。

2. 前記リチウム含有ハロゲン化物が、式： $Li_{2-2p-q}Me_{1+p}X_4$ (Meは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、Xは、F、Cl、BrおよびIよりなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン元素、 $0 \leq p \leq 0.5$ 、 $0 \leq q \leq 2 - 2p$) で表される請求項1記載のリチウム二次電池。

3. 前記リチウム含有ハロゲン化物が、 Li_2MeX_4 で表され、MeがFe、MnまたはCoである請求項1記載のリチウム二次電池。

4. リチウムイオン伝導性無機固体電解質が、硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質である請求項1記載のリチウム二次電池。

5. リチウムイオン伝導性無機固体電解質が、ケイ素を含有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質であり、ケイ素に対して5～70モル%の酸素を含有する請求項1記載のリチウム二次電池。

FIG. 1

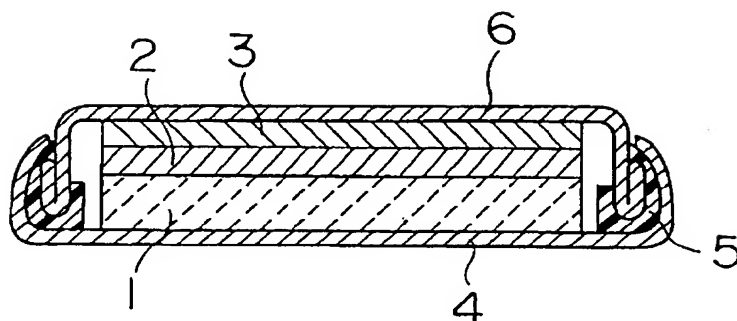


FIG. 2

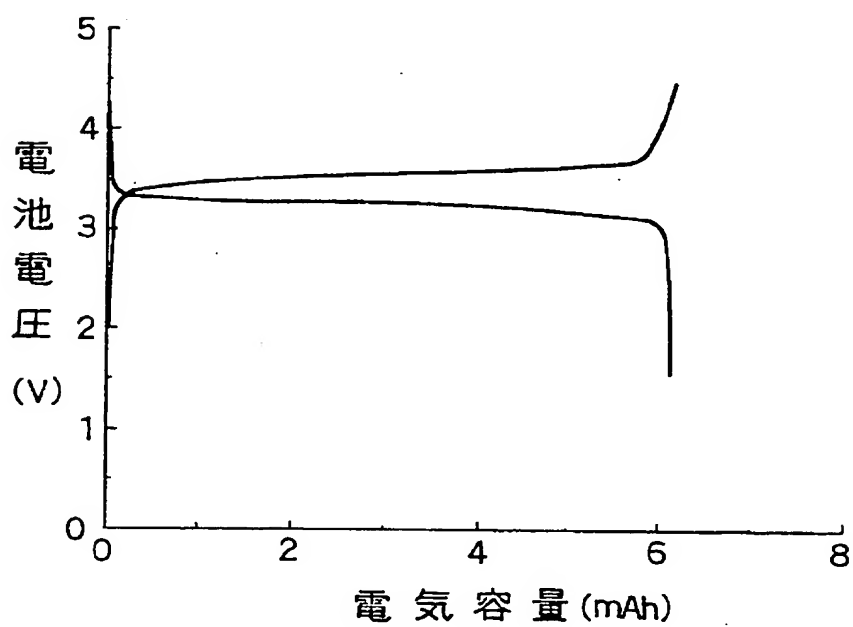
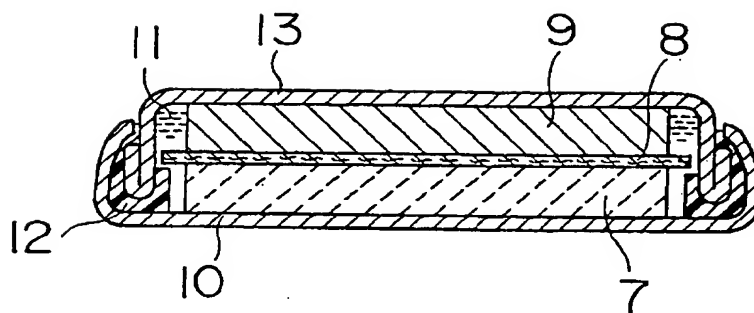


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/58, 10/36, 4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/00-4/04, 4/36-4/62, 10/36-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST lithium battery, lithium secondary battery, solid electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-162151, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 21 June, 1996 (21.06.96) (Family: none)	1-5
A	JP, 7-37617, A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.), 07 February, 1995 (07.02.95) (Family: none)	1-5
A	JP, 10-294100, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98) (Family: none)	1-5
A	K. Takada, S. Kondo, "Inorganic Solid Electrolyte" (in Japanese), Electrochemistry and Industrial Physical Chemistry, Vol.65, No.11, November, 1997 (Tokyo), p.914-919	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
 "P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 January, 2000 (31.01.00)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2000 (08.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/06219

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹ H01M4/58, 10/36, 4/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M4/00-4/04, 4/36-4/62, 10/36-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST リチウム電池、リチウム二次電池、固体電解質

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-162151, A (松下電器産業株式会社), 21. 6月. 1996 (21. 06. 96) (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 7-37617, A (新神戸電機株式会社), 7. 2月. 1995 (07. 02. 95) (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 10-294100, A (富士写真フイルム株式会社), 4. 11月. 1998 (04. 11. 98) (ファミリーなし)	1-5
A	電気化学および工業物理化学, 第65巻, 第11号, 11月. 1997 (東京) 高田 和典, 近藤繁雄「無機固体電解質」p. 914-919	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 01. 00

国際調査報告の発送日

08.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477